

Abstract of CN1062100

A kind of modified ZSM-5 zeolite catalyst for light hydrocarbon aromatization reaction is prepared through mixing zeolite with SiO_2 , Si-Al, Al_2O_3 gel into formation, and after drying, it is made into carriers through ammonium ion exchange, then ion exchange with zinc or galium salt, and finally ion exchange with platinum chloric acid and soaking, then drying and baking. This kind of catalyst proceeds aromatization reaction with light hydrocarbon ($\text{C}_4\text{-C}_8$) recovered from natural gas or oil field, and the reaction may be done at normal pressure and under 500 deg.C. The catalyst possesses higher activity and selectivity, and aromatic hydrocarbon yield may reach 50% (wt). At the same time, this catalyst has high service life, through repeated regeneration total reaction reaches 1000 hours, and the performance of catalyst is basically with-out chage.



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90106456.4

[51] IntCl⁵
B01J 29/04

[43] 公开日 1992年6月24日

[22] 申请日 90.12.5
[71] 申请人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116011 辽宁省大连市中山路 161 号
[72] 发明人 赵家琴 汪荣雪 李铭芝
蒋 毅 李宏愿

[74] 专利代理机构 中国科学院沈阳专利事务所
代理人 汪嘉民

C07C 2/76 C10G 35/095

说明书页数: 7 附图页数:

[54] 发明名称 用于轻烃芳构化反应改性沸石催化剂

[57] 摘要

一种用于轻烃芳构化反应改性 ZSM-5 沸石催化剂是经沸石与 SiO_2 , Si-Al , Al_2O_3 凝胶混合成型干燥后制成载体, 载体经铵离子交换后再用铈或铈盐进行离子交换, 最后用铂氯酸进行离子交换和浸渍经干燥、焙烧而制成的。这种催化剂用于天然气或油田回收的轻烃 ($\text{C}_4 \sim \text{C}_6$) 为原料进行芳构化反应可在常压, 500°C 下进行, 催化剂具有较高的活性和选择性, 芳烃收率可以达 50% (wt)。同时催化剂具有很高寿命, 经反复再生总计反应 1000 小时, 其催化性能基本无变化。

权 利 要 求 书

1. 一种轻烃芳构化反应用含锌或镓ZSM—5沸石催化剂, 其特征
在于作为金属活性组分尚含有铂, 作为载体沸石为ZSM—5和/或ZSM—
11与 SiO_2 和/或 Al_2O_3 混合物, 且金属元素含量(Wt)为, Pt 0.001~1%,
Zn或Ga 0.4~2%, 载体中沸石75~55%, 硅、铝氧化物25~45%,

上述催化剂的制备方法是,

1) 将合成沸石ZSM—5和/或ZSM—11与含 SiO_2 , Si—Al, Al_2O_3 凝胶
按比例混合成型, 成型为样品进行干燥和焙烧,

2) 将1)载体用铵盐进行离子交换制成铵型沸石, 铵盐可采用硝酸
铵或氯化铵, 再将铵型沸石用锌盐或镓盐进行锌或镓离子交换, 制成
含锌或镓沸石, 锌盐或镓盐可用硝酸盐或盐酸盐, 也可以先完成2)过
程再完成1)过程, 即沸石先进行离子交换, 再与含 SiO_2 , Si—Al, Al_2O_3
凝胶, 按比例混合成型,

3) 利用含铂离子溶液对锌或镓沸石(包括作为载体部分的硅和/或
铝氧化物)进行离子交换和浸渍, 将铂元素载到载体中, 最常用的含
铂离子溶液为氯铂酸。

2. 按照权利要求1所述的催化剂, 其特征在于制备过程中当含
 SiO_2 , Si—Al或 Al_2O_3 凝胶与沸石混合成型干燥后在200~500℃进行焙
烧。

3. 按照权利要求1所述的催化剂, 其特征在于制备过程中对离子
交换后样品进行干燥, 干燥温度以100~120℃为宜, 用氯铂酸溶液进
行离子交换和浸后进行干燥, 然后于300~540℃进行焙烧。

用于轻烃芳构化反应改性沸石催化剂

本发明涉及一种在轻烃($C_4 \sim C_8$ 烷烃)转化为芳烃的芳构化反应中使用的改性ZSM—5催化剂及其制备方法。

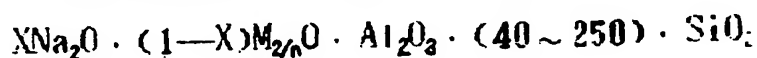
在天然气或油田生产中常能回收大量 $C_4 \sim C_8$ 轻烷烃，利用这些轻烷烃为原料通过催化反应可以转化为芳烃。由于这些芳烃混合物可作为汽油添加剂等石油化工原料具有较大经济效益，因此对这种芳构化反应引起人们重视。在所报导的技术中大多采用Zn或Ga改性ZSM—5沸石催化剂，例如日本专利，Jp62, 232, 487欧洲专利Ep0299, 392A1, 欧洲专利0325, 859A1, 等采用的技术。在Jp62, 232, 487专利技术中，为了使轻烃芳烃化反应中能提高芳烃收率，将反应产生气体付产物再次送到反应体系进行循环，同时利用膜分膜技术使反应气体中活性较差的 H_2 、 CH_4 气体透过膜除去，而使 C_2H_6 以上的气体被送回反应体系。反应采用GaZSM—5沸石催化剂，当用含 $C_5 \sim C_6$ 烷烃为原料气时，反应在 $560^\circ C$ ，压力 $3Kg/Cm^2$ 条件下，得液体收率64.3Wt%，芳烃为63%，反应8日后液体收率下降3%。如用 C_3 作循环气，则8日后液体收率由55.0Wt%下降至40%。此工艺虽然芳烃收率高，但要采用膜分离技术，工艺复杂，投资高。在Ep0299, 392A1中同样采用GaZSM—5沸石催化剂，但经焙烧，碱等改性处理，对 $C_5 \sim C_6$ 烷烃类为原料生产芳烃反应条件为：催化剂在固定床反应，空速 $2.0h^{-1}$ ，用 N_2 稀释，反应在 $500^\circ C$ ，常压下进行，但芳烃收率大于60%仅能维持57小时，催化剂的寿命很短。此外，在专利Ep0.325, 859A1中提出在原料(C_2

~C₁₂脂肪烃)中加CO₂, H₂O, H₂S等化合物可以防止ZnZSM—5沸石催化剂中Zn的流失。例如在原料中加25mol% CO₂, 在550℃, 空速0.2时条件下反应3小时, 芳烃选择性51% (Wt), 转化率46% (Wt), 但催化剂的稳定性不理想, 且芳烃收率低。

本发明的目的是为以轻烷烃(C₄~C₆)为原料生产芳烃催化反应过程提供一种高活性、高选择性且稳定性好的催化剂及其制备技术。使用这种催化剂上述轻烷烃芳构化反应可在常压, 500℃左右较简单工艺条件下进行, 芳烃的收率高, 且催化剂寿命长。

本发明催化剂中沸石选用ZSM—5和/或ZSM—11与SiO₂和/或Al₂O₃混合作为载体, 以铂和铈或镓双元素为金属活性组分构成的催化剂。具体地说, 本催化剂中沸石可采用商品合成ZSM—5或ZSM—11沸石, 经离子交换成含铂和铈或镓双金属元素, 其组成可用下式表示,

1. 当沸石选用ZSM—5或ZSM—11时,



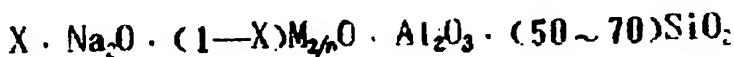
式中, M为Pt和Ga或Zn,

$$n = 2, 3;$$

$$X \text{ 为 } 0.001 \sim 0.01.$$

2. 当沸石选用ZSM—5和ZSM—11混晶时,

$$ZSM-5 : ZSM-11 = (0.3 \sim 0.5) : (0.7 \sim 0.5)$$



式中, M为Pt和Ga或Zn

$$n = 2, 3;$$

$$X \text{ 为 } 0.001 \sim 0.01.$$

同时作为载体沸石与硅、铝氧化物按下列重量百分比,

沸石, 75 ~ 55% ,

硅、铝氧化物, 25 ~ 45% .

催化剂中金属元素含量(Wt)为, Pt 0.001 ~ 1% , Zn或Ga 0.4 ~ 2% .

本催化剂的制备方法, 主要包括下列步骤:

1. 将合成沸石(ASM—5和/或ASM—11)与含 SiO_2 、Si—Al或 Al_2O_3 凝胶按比例混合成型, 硅(铝)凝胶即是沸石成型的粒结剂, 也是构成催化剂的载体的成分之一, 成型后样品进行干燥和焙烧。

2. 将上述1制成品用铵盐进行离子交换, 铵盐可采用硝酸铵或氯化铵制成铵型沸石。再将铵型沸石用锌盐或镓盐进行锌离子或镓离子交换, 制成含锌离子或镓离子沸石, 锌盐或镓盐可用硝酸盐或盐酸盐。也可以先完成2过程再完成1过程。即沸石先进行离子交换再与含 SiO_2 、Si—Al或 Al_2O_3 凝胶按比例混合成型

3. 最后利用含铂离子溶液对锌或镓沸石(包括硅和/或铝氧化物载体)进行离子交换和浸渍, 将铂元素载到载体中, 最常用的含铂离子溶液为氯铂酸

在上述本催化剂的制备过程中, 当含 SiO_2 、Si—Al或 Al_2O_3 凝胶与沸石混合成型干燥后, 在200 ~ 500℃进行焙烧, 焙烧时间8 ~ 48小时为宜。进行离子交换可在80 ~ 95℃温度下进行, 对离子交换后样品进行干燥, 干燥温度以100 ~ 120℃为宜。此外, 利用氯铂酸溶液进行离子交换和浸渍后进行干燥, 然后于300 ~ 540℃进行焙烧, 焙烧时间以3 ~ 8小时为宜。

对本发明提供催化剂的制备方法和催化性能, 通过下列实例给予进一步详细说明。

实例1. 催化载体制备

取合成ZSM—5(56)沸石14克，加硅溶胶(按 SiO_2 含量为5克)，用10% HNO_3 1.5ml 混合调 $\text{PH} \sim 7$ ，放置2小时后成型，于 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 干燥，然后在 500°C 焙烧4~8小时得混合载体。

实例2 催化剂制备1

将实例1制得混合载体20克，加入150ml 1N NH_4NO_3 溶液中，并加130ml水，于 $80 \sim 95^\circ\text{C}$ 水浴下搅拌进行离子交换2小时，过滤，用去离子水洗至无 NO_3^- 。滤饼于 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 干燥3小时得 $\text{NH}_4\text{ZSM—5}$ 沸石。取制得铵沸石10克，加入(0.05M)，硝酸锌溶液40ml，加水130ml于 $80 \sim 85^\circ\text{C}$ 条件下回流搅拌进行离子交换4小时，过滤，用去离子水洗至无 NO_3^- ，滤饼于 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 干燥3小时，于 540°C 焙烧4小时，得 ZnZSM—5 沸石。将制得的锌沸石加含0.0045克/ml氯铂酸溶液120ml于 80°C 下进行离子交换和浸渍4~8小时，过滤，用去离子水洗至无 Cl^- 离子，于 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 干燥3小时，再于 $300 \sim 540^\circ\text{C}$ 焙烧4小时，制得成品催化剂1。

实例3 催化剂的制备2

重复实例2制备过程，只是用(0.05M)硝酸镓溶液40ml代替硝酸锌溶液，制得成品催化剂2。

实例4 催化剂制备3、4

取合成ZSM—11(50)沸石14克代替ZSM—5沸石重复实例1和实例2制得成品催化剂3。取合成ZSM—5(56)和ZSM—11(50)沸石按3:7比例混合物14克代替实例1中ZSM—5沸石重复实例1和实例2制得成品催化剂4。

实例5 含不同 Si/Al 的沸石催化剂

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为100或210的取ZSM—5沸石及 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为70的ZSM

—5与ZSM—11混晶进行实例1和实例2制备过程制得成品催化剂5、6、7。

实例6 催化剂用于轻烃芳构化反应催化性能实验

利用实例2~4制备的催化剂1~4进行轻烃芳构化反应实验，反应条件为：采用石英反应器，内径 $8 \times 300\text{mm}$ ，内装填 3ml 直径为 2.0×4 条状催化剂，反应在常压 500°C ，空速 2.0时^{-1} 条件下进行，产品经冷凝器到分离器分离，定量收集气体，液体产品，用色谱法分析各有关组份。轻烃原料组成为(Wt)， C_3° 0.38%； C_4° 5.8%； C_5° 22.22%； C_6° 34.58%； C_7 24.52%； C_8 9.86%； C_9 2.63%。反应30小时后取样分析的反应结果列于表1。利用实例5制备的催化剂5、6、7按上述条件进行反应其结果列于表2。

表1 催化剂用于轻烃芳构化反应实验结果1

| 反应产物(Wt%) | 催化剂1 | 催化剂2 | 催化剂3 | 催化剂4 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| H_2 | 1.96 | 1.78 | 2.13 | 1.61 |
| $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ | 43.33 | 53.94 | 50.08 | 44.30 |
| $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$ | 8.11 | 1.45 | 1.63 | 5.60 |
| 芳烃 | 46.60 | 42.83 | 46.16 | 48.49 |

表2 催化剂用于轻烃芳构化反应实验结果2

| 反应产物 | 催化剂5 | 催化剂6 | 催化剂7 |
|----------------|-------|-------|-------|
| 液体收率(Wt%) | 50.02 | 63.52 | 55.33 |
| 液体产物中芳烃(Wt%) | 74.12 | 39.36 | 92.72 |
| 芳烃产率(克/100克原料) | 37.10 | 25.44 | 51.32 |

实例7 催化剂稳定性实验

用实例2所制备的催化剂1按实例6所述反应条件进行反应，分别于反应30小时，100小时，200小时后取样进行分析，每反应200小时后将催化剂在空气中于500~550℃焙烧3小时进行再生，经5次再次总计反应1000小时取5次结果平均值为1000小时反应结果，其反应应结果列于表3。

表3 催化剂稳定性实验

| 反应时间(小时) | 液体收率(Wt%) | 芳烃产率 (克/100克原料) | 液体产物中芳 烃含量(Wt%) |
|----------|------------|--------------------|---------------------|
| 30 | 55.58 | 51.31 | 92.32 |
| 100 | 53.04 | 50.11 | 94.46 |
| 1000 | 60.91 | 50.47 | 82.86 |

由上述实例可以看出，利用本发明提供的含Pt和Zn或Ga等金属沸石催化剂对轻烃(C₄~C₅)芳构化反应具有较高的选择性和活性，芳烃收率可以达50% (Wt)。同时，这种催化剂具有很高寿命，催化剂经反复再生后，总计反应1000小时其催化性能基本无变化。